

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-47247

(43)公開日 平成7年(1995)2月21日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 65/10		8014-4D		
63/02		6953-4D		

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平6-115093

(22)出願日 平成6年(1994)5月27日

(31)優先権主張番号 1 0 5 8 7 5

(32)優先日 1993年6月1日

(33)優先権主張国 イスラエル (I L)

(71)出願人 594047647

ロテム インダストリーズ リミティド
イスラエル国, ピアーシェバ, ピー. オ
ー. ボックス 9046

(71)出願人 594047658

アーゲーアー アクティエボラーク
スウェーデン国, エス-181 81 リディ
ンゴ (番地なし)

(72)発明者 アブラハム ソファール

イスラエル国, アラド, モアブ ストリー
ト, 38

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

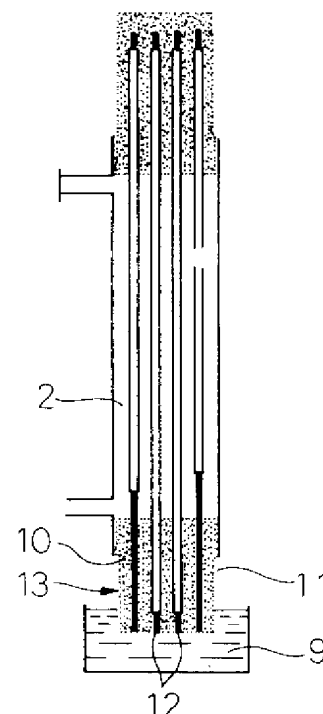
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 中空繊維膜モジュールの修復方法

(57)【要約】

【目的】 中空繊維膜モジュールの修復方法を提供する。

【構成】 (i) 前記モジュールを垂直に保ち、そしてこのモジュール末端を液体シーラントと接触させること、(ii)液体シーラントを破壊されている繊維に、その破壊箇所より高い位置まで上昇させること、(iii) 前記シーラントを少なくとも一部固化させること、そして(iv)破壊されている繊維が詰まり、一方破壊されていない繊維の内腔が暴露されている高さで繊維の束を切断すること、を含む中空繊維の膜モジュールの修復方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 外殻及び内腔配置の、多数の破壊されていない繊維と共に充填された破壊されている中空繊維の膜モジュールを選択的に詰まらせる方法であって、以下の工程

- (i) 前記モジュールを垂直に保ち、そしてこのモジュール末端を液体シーラントと接触させること、
- (ii) 液体シーラントを破壊されている繊維に、その破壊箇所より高い位置まで上昇させること、
- (iii) 前記シーラントを少なくとも一部固化させること、
- (iv) 破壊されている繊維が詰まり、一方破壊されていない繊維の内腔が暴露されている高さで繊維の束を切断することを含む方法。

【請求項2】 以下の工程

- (1) 繊維のパックもしくは束の一端においてすべての繊維内腔を詰まらせること、
- (2) 外殻及び内腔の両サイドにおいてモジュールを排気すること、
- (3) 不透過性液体で外殻及び内腔サイドを充填すること、
- (4) モジュールを垂直に保ち、モジュールの内腔サイドを不透過性液体から離し、そして詰まった末端と反対側のモジュール末端を液体シーラントを含む容器に浸漬すること、
- (5) 破壊されている繊維の内腔にシーラントが吸引されるに十分な時間外殻サイドに減圧を与え、その破壊箇所から内腔サイドに真空を与えること、
- (6) シーラントの少なくとも一部を固化させること、
- (7) 破壊されている繊維が詰まり、一方破壊されていない繊維の内腔が暴露されている高さで繊維の束を切断すること
- (8) 必要により、モジュールの他の端において上記工程を繰り返すことを含む、請求項1記載の破壊されている中空繊維の膜モジュールを選択的に詰まらせる方法。

【請求項3】 以下の工程

- (I) 繊維のパックもしくは束の一端においてすべての繊維内腔を詰まらせること、
- (II) 外殻及び内腔の両サイドにおいてモジュールを排気すること、
- (III) 不透過性液体で外殻及び内腔サイドを充填すること、
- (IV) モジュールを垂直に保ち、モジュールの内腔サイドを不透過性液体から離し、そして詰まった末端と反対側のモジュール末端を液体シーラントを含む容器に浸漬すること、
- (V) 破壊されている繊維の内腔にシーラントが吸引されるに十分な時間外殻サイドに減圧を与え、その破壊箇所から内腔サイドに真空を与えること、
- (VI) 所望により、シーラントを増粘させるが、固化しないこと、

いこと、

(VII) 外殻サイドを透過性液で充填し、透過性液を内腔サイドに浸透させ、シーラントを破壊されていない繊維から放出させ、こうして開放すること、

(VIII) 必要により、モジュールの他の端において上記工程を繰り返すことを含む、請求項1記載の破壊されている中空繊維の膜モジュールを選択的に詰まらせる方法。

【請求項4】 少なくとも5mmの透過深さが達成されるまで、少なくとも3cmの水の圧力差 D_p において少なくとも0.1分間、少なくとも10 μ の内径を有する破壊されている中空繊維に、粘度が高かつ硬化の遅いシーラントを適用する、請求項1～3のいずれか記載の方法。

【請求項5】 少なくとも5mmの透過深さが達成されるまで、少なくとも3cmの水の圧力差 D_p において少なくとも0.1分間、少なくとも10 μ の内径を有する破壊されている中空繊維に、粘度が高かつ硬化の速いシーラントを適用する、請求項1～3のいずれか記載の方法。

【請求項6】 毛管上昇によって0.5～10cmの望ましい透過深さが達成される時間、圧力差を加えないで、少なくとも20 μ の内径を有する破壊されている中空繊維に、粘度が低いシーラントを適用する、請求項1記載の方法。

【請求項7】 内腔及び供給サイドを満たすに十分な時間モジュールを不透過液に予備暴露し、次いでモジュールの底部分にシーラントを充填させ、毛管作用により上昇させ、それによって破壊されている繊維から不透過液を放出し、破壊されていない、不透過液が充填された繊維より高くまで上昇させる、請求項1記載の方法。

【請求項8】 不透過液がSF₆である、請求項7記載の方法。

【請求項9】 詰まり及びSCFF操作を同時に行う、前記請求項のいずれか記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、中空繊維膜の分野に関する。さらに詳細に述べるならば、本発明は製造工程の間に、破壊されている繊維を選択的に詰まらせることにより、中空繊維膜モジュールを修復する方法に関する。

【0002】膜プロセスは、異なる材料の選択的分離を可能にするため、膜に材料を通過させることに基づく材料分離方法である。

【0003】膜は大きな表面積の薄層として形成された固体である。他の目的において、膜は混合物から2種以上の材料成分を分離する道具として機能する。膜の分離特性は種々の材料成分に対するその異なる透過性に基づいている。従って、分離を行うため、膜を越えて推進力が存在しなければならず、この力は材料の膜の通過を促進する。この力は圧力もしくは濃度差であってもよい。

【0004】圧力差推進力の場合、膜はこの圧力差に耐えるに必要な機械強度を有していなければならない。これは、大きな横断流を可能にするため膜ができるだけう

すくなければならないという条件と矛盾する。従って、膜は一方において機械的負荷を支え、そして他方において大きな気孔を通る材料の自由横断流を可能にする比較的多孔質の基材上に支えられている。

【0005】中空繊維膜の開発に伴い、薄膜層、膜分離機の一定体積における大きな表面積、及び多孔質機械的基材を有することの必要性が生じてきた。これは円形の断面を有する薄いチューブである。これは自立性であり、単位表面積あたり小さな体積を占める。分離用の中空繊維モジュールはほとんど、図1に示すような外殻とチューブの組合せとしてデザインされている。そのような配列において、HF膜の内部（中腔）と外部（外殻）サイドへの分離アクセスが可能であり、3つの主要な材料流、すなわち供給材料、モジュールの反対サイドであるが供給材料が導入される同じ膜面において集められる不良品、及び膜を通過する流れの結果である透過物の分離が可能である。

【0006】中空線（HF）膜の束は、分離用に外殻一チューブ形状で構成された場合、数本の破壊したもしくはピンホールが開いた繊維を含む。これは、破壊されている繊維を示す図2において番号1で示されている。この欠陥を通過する材料は、非選択的であり、所望の選択率を達成するためデザインされた膜壁の残りと比較してとても高い。従って、そのような欠陥は膜束の分離特性を損ない、それが頻繁である場合には、この膜束を役に立たなくしてしまう。従って、破壊されている繊維を含む繊維束を活用できるようにするため、この欠陥が避けられもしくは修復され、又はその望ましくない結果を排除できる方法を発見することが必要であることは明白である。

【0007】そのような欠陥を避ける明白な方法は、膜の製造方法の種々の工程を改良することである。しかしながら、工業スケールで中空膜繊維を紡糸することは、常にある程度の欠陥を伴う。これはとても薄く、従って傷つきやすい活性スキンを有する非対照膜の場合に顕著であり、種々の直径を有するピンホールの発生はとても起こりやすい。事実、中空膜のスキンを薄くすることの限界は、欠陥の形成によって決められる。

【0008】膜における他のピンホール形成の発生は、膜製造工程ではなく、その後の取扱及び処理工程においてみられる。これは、セラミック及びカーボン膜、並びにある種の固い、ガラス状のポリマーにおけるような脆さの高い膜において特にみられる。そのような状況において、紡糸システムにより製造された中空繊維は欠陥がないが、スプール巻き及び巻き戻しのような機械応力を加えるその後の取扱、所定の長さへの繊維の切断、チューブへの中空繊維束の挿入及び末端封入がダメージを与える。

【0009】このような問題を克服するため、中空繊維膜の欠陥を修復する種々の方法が開発された。米国特許

第 4,230,463号(Henisら)においては、気体分離を目的とする中空繊維を欠陥を詰まらせるが気体に対し透過性の高いシリコンゴム層でコーティングする方法は膜を通過する気体流をそれほど阻害しなかった。コーティングポリマーはペンタンのような揮発性溶媒中の溶液として適用され、内腔サイドは真空にされた。この方法により、ポリマー溶液は欠陥に挿入され、その詰まりを確実にする。

【0010】また、ポリマーコーティング溶液は、活性スキンを外殻サイドに保ちつつ、中空繊維の内腔サイドに導入される。溶液は膜の外側に達した際に乾燥し、外殻サイドへのピンホール出口において選択的にポリマーの詰まりが形成し、そこで溶媒の蒸発がおこる。

【0011】上記従来の方法は1ミクロン以下の欠陥の処理には有効であるが、破壊した繊維の処理には不適当である。

【0012】欠陥のある膜を避ける他の方法は、個人的検出及び除去である。手で行う場合、これは工業スケールにおいては時間がかかりすぎ許容されない。

【0013】本発明の目的は、束にした後に、破壊されている繊維の選択的排除が可能な方法を提供することである。「破壊されている繊維」とは、破壊されている、ピンホールが開いた、傷付いた等の中空繊維を意味する。これらの欠陥に共通する点は、供給材料及び透過物サイドの間に自由な通過が存在し、そこを通り非選択的流が高まることである。

【0014】本発明の他の目的は、機械的欠陥によりその選択性を失わない膜モジュールの使用が可能な、簡単かつ安価な方法を提供することである。

【0015】本発明のさらに他の目的は、工業上許容される製造速度において中空繊維束の製造が可能であり、そして機械的破壊の修復及び検査の必要性を排除する方法を提供することである。

【0016】本発明のさらに他の目的は、束全体から個々に取り除くことなく破壊されている繊維を選択的に排除するための手段としての、良好な繊維から破壊されている繊維を識別することが可能な方法を提供することである。

【0017】本発明に係る、破壊されている中空繊維の膜モジュールを選択的に詰まらせる方法（前記繊維は中空繊維の外殻及び内腔サイドに分離アクセスを可能にする配列の多数の破壊されていない繊維と共に充填されている）は、以下の工程

(i) 前記モジュールを垂直に保ち、そしてこのモジュール末端を液体シーラントと接触させること、(ii) 液体シーラントを破壊されている繊維に、その破壊箇所より高い位置まで上昇させること、(iii) 前記シーラントを少なくとも一部固化させること、(iv) 破壊した繊維が詰まっており、一方破壊されていない繊維の内腔が暴露されている高さで繊維の束を切断することを含む。

【0018】本発明の好ましい実施態様により、前記方法は以下の工程

(1) 繊維のバックもしくは束の一端においてすべての繊維内腔を詰まらせること、(2) 外殻及び内腔の両サイドにおいてモジュールを排気すること、(3) 不透過性液体で外殻及び内腔サイドを充填すること、(4) モジュールを垂直に保ち、モジュールの内腔サイドを不透過性液体供給源から離し、そして詰まった末端と反対側のモジュール末端を液体シーラントを含む容器に浸漬すること、(5) 破壊されている繊維の内腔にシーラントが吸引されるに十分な時間外殻サイドを減圧にし、その破壊箇所から内腔サイドを真空にすること、(6) シーラントの少なくとも一部を固化させること、(7) 破壊されている繊維が詰まったまま破壊されていない繊維の内腔が暴露されている高さで繊維の束を切断すること(8) 必要により、モジュールの他の端において上記工程を繰り返すことを含む。

【0019】ここで「真空」とは減圧を意味し、部分もしくは完全真空を含む。上記工程5において、破壊されている繊維へのシーラントの透過はその内腔を真空にされない完全な繊維に対するよりもずっと深い。さらに、工程8は、モジュールが内腔サイドの両中空繊維末端にアクセスを有する場合に行われる。

【0020】本発明の他の好ましい実施態様により、この方法は以下の工程

(I) 繊維のバックもしくは束の一端においてすべての繊維内腔を詰まらせること、(II) 外殻及び内腔の両サイドにおいてモジュールを排気すること、(III) 不透過性液体で外殻及び内腔サイドを充填すること、(IV) モジュールを垂直に保ち、モジュールの内腔サイドを不透過性液体供給源から離し、そして詰まった末端と反対側のモジュール末端を液体シーラントを含む容器に浸漬すること、(V) 破壊されている繊維の内腔にシーラントが吸引されるに十分な時間外殻サイドを減圧にし、その破壊箇所から内腔サイドを真空にすること、(VI) 所望により、シーラントを増粘させるが、固化しないこと、(VII) 外殻サイドを透過性液で充填し、透過性液を内腔サイドに浸透させ、シーラントを破壊されていない繊維から放出させること、(VIII) 破壊されている繊維が詰まり、一方破壊されていない繊維の内腔が暴露されている高さで繊維の束を切断すること(IX) 必要により、モジュールの他の端において上記工程を繰り返すことを含む。

【0021】破壊されている繊維と良好な繊維の間を識別する選択的排除のために用いられる特性は、破壊されている繊維の内腔と外殻サイドの間の非選択的液体移動である。選択的排除は破壊されている中空繊維の内腔に接着剤(シーラント)を導入し、硬化させ、詰まらせ、そして非選択的移動を防ぐことからなる。

【0022】本発明の好ましい実施態様による方法を図1～6において説明する。

通常の注封法

図1及び2において、注封法の2つの典型的方法を示す。図1において、膜モジュールを液体シーラントに浸漬し、内腔末端を詰まらせることにより注封を行う。図2において、HF束を外に延ばした状態でモジュールチューブ末端において液体の粘稠なシーラントを横から塗布することにより注封を行い、HF末端は開放させたままである。SCFFを開始するため、HF束を図3の位置にしなければならない。すなわちHF束の一端を開放し、他の端を密封する(図4)。すべての図において、簡潔にするため4つの中空繊維のみを示しているが、これはより多くの数の繊維の束を表す。この図において、1つの中空繊維が破壊されているものと示されており(番号1で示す)、そして他のものはピンホールが開いており(番号2で示す)、これは通常破壊されている繊維と示される。

【0023】モジュール末端は、モジュールを液体接着剤(3及び3'で示す)に浸漬することにより注封されている。この接着剤は公知の方法、例えば時間の経過、又は触媒接触もしくは熱硬化により硬化される。この浸漬法により、接着剤は中空繊維(HF)内腔に所定の深さ(数ミリメートル)まで透過し、それを詰まらせる。次いで図3において4で示すように、詰まった部分を切断することにより繊維を開放し、破壊されている繊維を有しない場合には、分離システムにおける組立て用の基本的HF膜モジュールを示す。

【0024】いくぶん異なる方法において、図1に示すように、モジュール末端全体を浸漬する(チューブの沿って接着剤が広がるよう、接着剤が硬化するまでその軸を中心としてモジュール全体を回転させる)のではなく、チューブ末端付近の束の側面に接着剤を塗布することにより注封を行い(図2)、接着剤5及び5'の薄い層を形成する。図2に示す方法により、HFの内腔末端は開放されたままである。

【0025】例1

破壊されている繊維を選択的に詰まらせるための真空のみの処理

本発明に係る操作を可能にするため、図1～6に示すように、一定長さの中空繊維束の「尾」をモジュールの端において揃えなければならない。

【0026】他の(未処理)末端におけるHFの内腔は個々に詰まっていることが必要である。これは、基本注封法が側面接着剤塗布(図2)である場合、未処理側の内腔末端を図3の6に示すようにシールしなければならないことを意味する。逆に、両端がシールされている場合、シールされた末端を切断することにより一端を開放することが可能である。それは余分な長さの繊維が先端に残っているからである。

【0027】上記状態が得られた後、モジュールの外殻サイド及び内腔サイドを真空ラインに接続し、存在して

いる液体を除去する(図3)。次いで不透過物を内腔及び外殻サイドに周囲圧力まで入れる。「不透過物」とは、直接自由に膜壁を透過しない液体を意味する。

【0028】モジュールは垂直に保たれる。図5に示すように、内腔サイドは不透過性液体供給源から分離され、すぐに液体シーラント9に浸漬される。次いで外殻サイド7は所定時間 t の間、吸引ライン(これはこのサイドにおいて圧力を内腔サイド(内腔サイドは周囲圧力である)より Dp 低い値まで減圧する)に接続され、その後外殻サイドに不透過物を入れることにより吸引を開放する。所定時間 t は、内腔半径を考慮し、真空の程度、シーラント粘度及びその時間による増加(硬化法)が所望のものとなるように選択される。吸引の間、シーラントは破壊されている繊維の内腔にのみ透過する。それは圧力差 Dp が破壊されている繊維の洩れによって加わるからである。これは図5の2つの破壊されている繊維内のシーラントの上昇によって示される(番号10及び11で示されている)。

【0029】不透過物の充填が膜壁を通して行われなため、破壊されていないHFへのシーラントの透過は不可能にみえる。実際は、シーラントととの単なる接触による毛管作用によって破壊されていない繊維への透過がいくらか起こるが、図5において12で示されるようにずっと低い。欠陥のある繊維内腔へのシーラント透過の高さは、所定の吸引(排気)時間、圧力差 Dp 及びシーラント粘度のような調節可能なパラメーターにより決定される。

【0030】シーラントをHF内腔内で硬化した後、束の尾をポイント13(図5)において、破壊されていない繊維の末端において形成された浅いシーラントを除去するが、繊維の欠陥によって形成したより深いシーラントを除去しない長さで切断する。

【0031】図6に示す得られた束は、図3の未処理の束と比較して明確なように、破壊されている繊維を選択的に詰まらせている。

【0032】最終モジュールが内腔サイドにおいて殺された末端を有するタイプである場合、図6に示す工程の後に終了する処理で十分である。しかしながら、2つの内腔サイドが開放されていることを望む場合、尾の切断工程を後回しにしなければならない。モジュールを上下逆にし、第二のモジュール末端をシーラント槽に入れ、吸引し、反対の端がすでに詰まらされた破壊されている繊維の他の末端を詰まらせ、そして最後に2つの尾を上記のようにして切断する。

【0033】例2

破壊されている繊維を選択的に詰まらせるための真空-圧力処理

上記のような不透過物の導入による吸引開放及びその後の尾切断工程に代わる重要なものは、吸引を開放するための外殻サイドでの透過物の導入である。そのような状

況において、透過物は内腔サイドに拡散し、周囲圧力よりも圧力を高める。破壊されていない繊維において、この圧力の増加はシーラントを繊維末端から押し出し、一方破壊されている繊維においては、拡散する透過物は欠陥(ピンホールもしくは破壊部)を通して外殻サイドに流れ、繊維内に圧力を加えることができない。シーラントが正確な程度まで増粘するように透過物によって吸引開放の正確なタイミングを選択することにより、破壊されている繊維からではなく破壊されていない繊維からのみ浅いシーラントを開放するように圧力を調節することができる。

【0034】本発明のこの実施態様は例1に示すような「尾」末端を有しないモジュールの修復において特に重要である。それは、透過物の戻り拡散が尾の切断を必要としないからである。これはまた、尾部材及び尾切断を行う必要がないため、膜モジュールのデザインを簡潔にする。この方法により得られる状況を図6に示す。図6において、2つの破壊されていない末端14は、外殻サイドにおいて透過物を導入することにより形成された内腔過圧によってシーラントが洗浄されている。

【0035】シーラントの選択

破壊されている繊維を選択的に詰まらせる(selective clogging of failed fibers、SCFF)のためのシーラントは好ましくは非収縮タイプのものである。従って、溶媒蒸発により固化するシーラントはあまり適さない。好ましい材料は、触媒によりもしくは熱により、又はこの両者により硬化するもの、例えばエポキシ、アクリル、シリコン、フェノールホルムアルデヒド、フルフリルアルコール等である。破壊された繊維へのシーラントの透過の深さを決定する粘度(これは重要なパラメーターである)に関して、これらの材料は高及び低粘度グループに分けられる。

【0036】最初のグループには、蜜状の粘稠度を有する部分重合した接着剤、例えばエポキシ及びある種のシリコンが属する。このグループに属するシーラントの粘度は数百〜数万センチポアズユニットである。第二のグループには、0.3〜3センチポアズユニットの粘度を有するモノマー液体、例えばフェノールホルムアルデヒド及びフルフリルアルコールが属する。

【0037】これら2つのグループの間の中間のケースがあり、この2つのグループの粘度において3〜4桁のスパンが存在する。従って、シーラントが高いもしくは低い粘度を有するかどうかによって、SCFF処理法にシーラントを適用する2つの一般的方法を用いるべきである。

【0038】本発明は特定のタイプの繊維に限定されず、そして例えばガラス、セラミックスもしくはポリマー膜と同様に炭素膜についても用いることができる。当業者は、与えられた膜についてのSCFFに最も適したシーラントを選択する際に、構成材料を考慮できるであ

ろう。

【0039】プロセスパラメーター分析及び調節

このセクションにおいて、SCFFパラメーターの簡単な定量分析を示す。この分析は異なる方法の理解を与えるであろう。

【0040】調節される最も重要なパラメーターは破壊されている繊維へのシーラントの透過の深さである。浅い透過は尾切断の重要な位置を決定することが困難である（これは完全な繊維へのシーラント透過の深さより上であり、かつ破壊されている繊維へのシーラント透過の深さより下に位置していなければならない）。一方、透過が深すぎると以下の場合に許容されない。

【0041】1. 膜の欠陥がSCFF処理されたモジュール末端に近い場合。この場合、透過するシーラントはこの欠陥からモジュールの外殻サイドへ出てしまい、多くの繊維を接着し、様々な点でモジュール機能を妨害するであろう。

【0042】2. 熱処理を後にモジュールに行った場合。シーラント化合物は典型的には有機ポリマーであるため、熱分解し、発生したヒュームが詰まった繊維を破裂させ、膜モジュール全体をひどく汚染するであろう。そのような処理手順は熱安定な膜、例えば炭素、セラミック及びポリホスフェゼンをベースとする膜に適切であろう。そのような膜は透過を低下させる不純物を除去するため熱処理すべきであろうし、又は高温分離法で操作してもよい。

【0043】シーラント透過深さ(PD)を決定する因子は、繊維の内腔へのシーラントの流速を支配する粘稠な層流の検討に由来する。この因子を以下に示す。

1. 破壊されている繊維の内腔へのシーラントの吸引の間に生じた内腔と外殻の間の圧力差 D_p 。この圧力差は破壊されている繊維へシーラントが透過するための推進力を与える。

2. 吸引時間

3. 液体シーラント粘度。明らかに、粘度が低いほど透過の深さは深い。

4. 図11に示すような、破壊されている繊維の欠陥部位における洩れの大きさ。

【0044】SCFFの工程において、外部から加えられた圧力差 D_p は3つの成分に分割される。すなわち、欠陥部位における洩れにかかる D_{p1} 、透過するシーラントの表面と洩れとの距離1に沿った不透過性の粘稠な流れより生ずる軸方向圧力低下 D_{pa} 、及びシーラント透過を推進する D_{ps} である。図11において、番号16は中空繊維を示し、17は繊維の殺された末端であり、18は外殻室であり、19は吸引ラインであり、そして20はシーラント溜である。

従って、 $D_p = D_{p1} + D_{pa} + D_{ps}$ (1)

である。

【0045】5. 上記に示すような軸方向圧力低下 D_{pa}

を決定する距離1。不透過物の粘度がシーラントの粘度よりもずっと低い場合、この圧力低下は無視できるであろう。この状況は、不透過物が、液体（シーラント）よりも粘度が少なくとも3桁低い気体である場合に可能性がある。他の場合において、液体シーラントはエポキシ樹脂のように粘度が高く（2000センチポアズ以上）、一方不透過物は0.3～3センチポアズの通常の液体である。

【0046】これらに関して、我々は以下のように、因子No5、すなわち軸方向の圧力低下を無視できると仮定する。中空繊維(HF)へのシーラント流の基本的式は、以下のポアズイユ式に従う。

$$F = \pi D_p r^4 / (8 \eta x) \quad (2)$$

上式中、FはHFへのシーラント流速(cm^3/sec)であり、rは、断面が円形であると仮定した場合のHFの内径(cm)であり、xはシーラントの透過の深さであり、 η は粘度($\text{dyne-sec}/\text{cm}^2$ (ポアズ))である。

【0047】平均軸方向液体速度 dx/dt は、Fをチューブ断面で割ることにより得られる。従って、

$$dx/dt = r^2 D_p / (8 \eta) x \quad (3)$$

である。

【0048】以下において、処理の説明を3つの方法に分け、2つは高粘度シーラントについてであり、第3は低粘度シーラントについてである。

【0049】(a) 高粘度の、硬化の遅いシーラント式(2)～(3)に基づき、

$$x = [2 r^2 D_p t / (8 \eta)]^{1/2} \quad (4)$$

であることが示され、これより、例えば5cmの透過深さ(PD)、3000センチポアズの高粘度シーラント(グループ1)、100ミクロン(0.01cm)の内部HF半径、及び D_p 1バール($10^6 \text{ dyne}/\text{cm}^2$)について、透過時間は式4より、 $5^2 \times 8 \times 30 / (2 \times 10^{-4} \times 10^6) = 30$ 秒、である。この透過時間は実施可能な範囲である。時間が短いほど調節が困難であり、一方時間が長いほど接着剤(エポキシ)が触媒により硬化し、繊維内腔に所望の深さまで進ませるには粘稠になりすぎる。

【0050】従って、本発明の一実施態様において、少なくとも5mmの透過深さが達成されるまで、少なくとも3cmの水の圧力差 D_p において、少なくとも0.1分の時間、少なくとも10 μ の内径を有する破壊されている中空繊維に、高粘度の、硬化の遅いシーラントを適用する。

【0051】(b) 高粘度、硬化の速いシーラント

推進力 D_p の適用時間に関係なく、所望の透過深さを得るために硬化の速い接着剤を用いることも有利である。明らかに、与えられた粘度範囲の新たに調製した、硬化の速い接着剤及び正確な圧力低下を用いると、接着剤の硬化により膜内腔に沿った接着剤の流れが止まるまでかなり長い時間にわたって圧力低下を加えることが可能である。

【0052】このように、本発明の他の好ましい実施態

様において、少なくとも5mmの所望の透過深さが達成されるような時間、少なくとも0.01バールの圧力差 D_p において、少なくとも10 μ の内径を有する破壊されている中空繊維に、高粘度の、硬化の速いシーラントを適用する。

【0053】(c) 低粘度シーラント

式(4)により、1バールの圧力差において数秒の時間内で低粘度シーラントは深く透過しすぎる。従って、1センチポアズの粘度、30秒の時間及び5cmのPDにおいて、式(4)による推進圧力 D_p は数cm以下の水であるべきである。この大きさは毛管上昇の力及び垂直に保たれたHF束の重力水頭の値に匹敵する。従って、毛管上昇は、低粘度シーラントの場合、SCFFに対し駆動圧力差 D_p を与え、外部より真空を与えるより簡単な方法となる。

$$T = 12.8 \eta g / (r^3 d^2 g^2)$$

であり、これは強制推進圧力(式4)法と比較して、毛管強制圧力法において透過時間がHF内腔半径の第三の力に反比例する。多くの有機液体に典型的である $r=100$ ミクロン、 $\eta=1$ センチポアズ、及び $g=30$ dyne/cmについて、我々はTについて

$$T = 12.8 \times 0.01 \times 30 / (0.01^3 / 1 / 1000^2) = 3.8 \text{ 秒}$$

を得た。
【0058】本発明の他の好ましい実施態様により、0.5～3cmの所望の透過深さが毛管上昇により達成される時間、圧力差を加えないで、少なくとも50 μ の内径を有する破壊されている中空繊維に低粘度シーラントを適用する。

【0059】例3

自動SCFF

自動SCFFは、注封の工程の間に一体として行われるSCFF操作である。これと通常の注封の間の主要な差は、図7及び8に示されるように、内腔及び供給サイドが満たされるように十分長い時間モジュールを不透過物に予備暴露することである。図7において、炭素膜が示されている。不透過物SF₆(六フッ化硫黄)を選択すると、これはティーコネクションから下方に流れ、モジュールの底サイドがこれにより満たされる(SF₆は空気よりずっと重く、従って沈降する)。図8において、最初の段階において開放されている(図7)シーラント容器15の底コネクションは閉じており、SF₆はモジュールの上方向に流れ、その丈夫を満たす。

【0060】図9において、容器15から栓が外され、シーラントが注がれる。図10において、性格な量のシーラントが注がれた場合に、サイホン作用及び重量により、所望の高さまでモジュールの底の外殻サイドを満たすように配置される。内腔への充填レベルは破壊されている繊維へ十分な高さまで達し(毛管のため外殻サイドより高い)、それは破壊/ピンホール開口部より外殻サイドへ不透過物を押し出すからである。破壊されていない繊維

【0054】加えられた高い(1バール) D_p よりも重要なこの方法の利点は、HF束を垂直に保った場合に非対称の限界を決定することである。

【0055】当業者には明らかであろうが、制限する毛管上昇 $x (=PD)$ は毛管力と平衡する、すなわち

$$g d x = D_p = 2 g \cos \alpha / r \quad (5)$$

(式中、 g は重力加速度(981 dyne/sec²)であり、 d はシーラント密度(g/cm³)である)

【0056】この式より、典型的データ、 $r=100$ ミクロン、表面張力30 dyne/cm(多くの有機液体に典型的である)、接触角度 $\alpha=0$ 、及びシーラントの密度1 g/cm³について、PDは約6cmである。

【0057】このSFCC適用モードについて、シーラント透過の時間定数Tを知ることが重要である。式(5)の分析は、

$$(6)$$

繊維への透過レベルはほんの一部である。

【0061】硬化後、モジュール末端を通常の方法により適切な深さで切断する。前記SCFFモードにおけるように、この処理は、2つの内腔供給材料接続を望む場合においてモジュールの他の末端で繰り返してもよい。

【0062】当業者に明らかなように、本発明の方法は種々の欠陥の修復に用いることができ、特定の材料、シーラント、及び束の形状に限定されない。本発明の範囲から離れることなく、用いられる方法において多くの改良を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の工程を示す略図である。

【図2】本発明の工程を示す略図である。

【図3】本発明の工程を示す略図である。

【図4】本発明の工程を示す略図である。

【図5】本発明の工程を示す略図である。

【図6】本発明の工程を示す略図である。

【図7】自動SCFF法を示す略図である。

【図8】自動SCFF法を示す略図である。

【図9】自動SCFF法を示す略図である。

【図10】自動SCFF法を示す略図である。

【図11】SCFF工程における圧力低下を示す略図である。

【符号の説明】

1…破壊されている繊維

2…ピンホール

3…液体接着剤

5…接着剤

7…外殻サイド

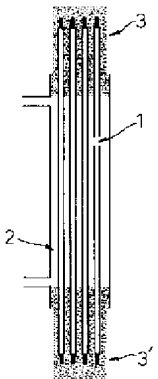
8…内腔サイド

16…中空繊維

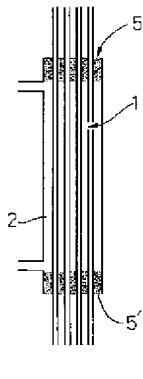
18…外殻室

19…吸引ライン

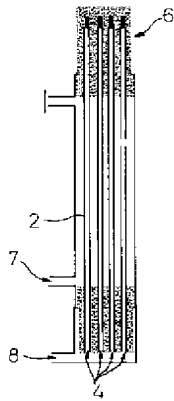
【図1】



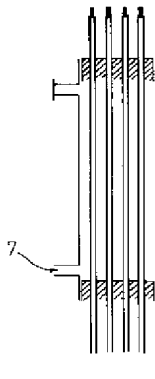
【図2】



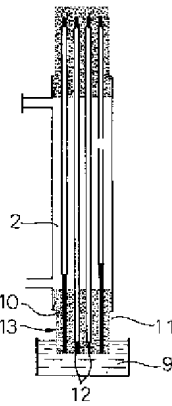
【図3】



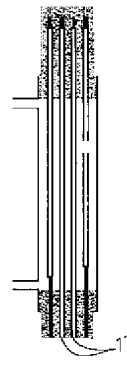
【図4】



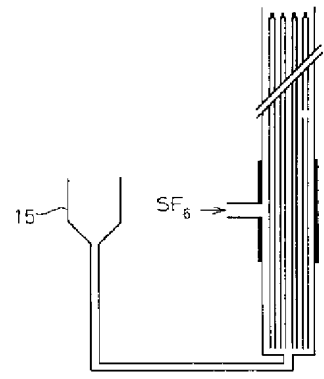
【図5】



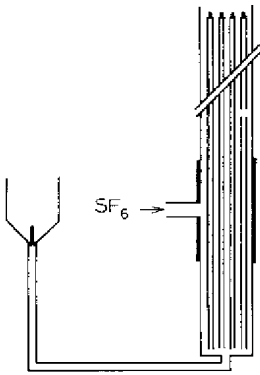
【図6】



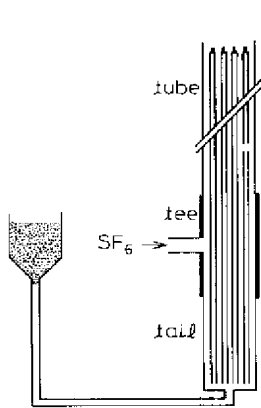
【図7】



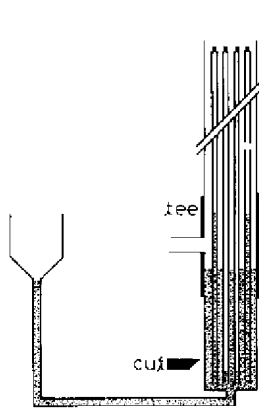
【図8】



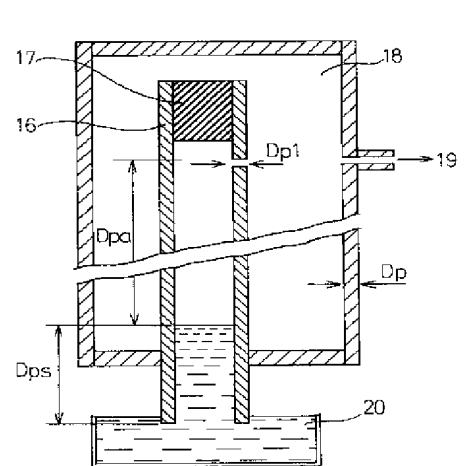
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 シュロモ サゲエ
イスラエル国, ビアーシェバ, モリアフ
ストリート 3/4
(72)発明者 ダン ゴルブ
イスラエル国, オマー, タブツ ストリー
ト, 40

(72)発明者 ハイム コーヘン
イスラエル国, ビアーシェバ, マーレ ハ
ークラビム ストリート 40
(72)発明者 モシェ アザリアフ
イスラエル国, ディー. エヌ. ネゲブ,
モスハブ ギラト (番地なし)